Vanille et vanilline

Bac S 2016 Nouvelle-Calédonie (ancien programme) · Exercice 1 **9 points** **Durée conseillée 1 h 30**

1.1 Pour chacune des synthèses des composés (2) et (5), indiquer s'il s'agit d'une addition, d'une élimination ou d'une substitution. Justifier brièvement.

Composé (2), alcool vanillique : deux atomes d'hydrogène se fixent sur les atomes de la double liaison $C{=}O$, qui devient une liaison simple $C{-}O$. Aucun atome ne quitte la molécule (on passe de $C_8H_8O_3$ à $C_8H_{10}O_3$).

Composé (5), bromovanilline : un atome d'hydrogène porté par le cycle est remplacé par un atome de brome.

Synthèse de (2) : **addition**. Synthèse de (5) : **substitution**.

PIÈGE
En formule topologique, les H liés aux carbones ne sont pas dessinés. Pour (5), il faut penser à celui du cycle que le brome remplace, sinon la réaction ressemble à tort à une addition.

MÉTHODE
Comparer réactif et produit. Des atomes en plus et une liaison multiple qui disparaît : addition. Des atomes en moins et une liaison multiple qui apparaît : élimination. Un atome ou groupe échangé contre un autre : substitution.

1.2 La réaction conduisant à l'alcool vanillique (2) correspond-elle à une modification de chaîne ou de groupe caractéristique ? Justifier.

Le squelette carboné est le même dans (1) et dans (2) : huit atomes de carbone, enchaînés de la même façon. En revanche, le groupe carbonyle de l'aldéhyde est transformé en groupe hydroxyle (fonction alcool).

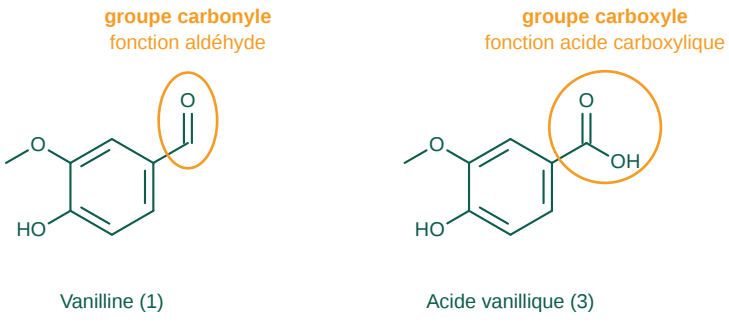
C'est une **modification de groupe caractéristique** : la chaîne carbonée reste intacte.

1.3 Recopier les formules de la vanilline (1) et de l'acide vanillique (3). Entourer dans chacune le groupe caractéristique modifié et nommer la fonction chimique associée.

Les groupes méthoxy et hydroxyle portés par le cycle sont inchangés. Seul le groupe situé en haut à droite est modifié (voir les formules ci-dessous).

Vanilline (1) : groupe carbonyle, fonction **aldéhyde**. Acide vanillique (3) : groupe carboxyle, fonction **acide carboxylique**.

PIÈGE
Dans l'acide, entourer tout le groupe $-COOH$, et pas seulement le $-OH$: pris seul, il ferait penser à un alcool. Le $-OH$ lié au cycle n'est pas concerné.



1.3 · Groupe caractéristique modifié dans la vanilline (1) et dans l'acide vanillique (3)

1.4 Justifier l'utilisation d'un réfrigérant à eau sur le ballon bicol.

La réaction libère de l'énergie : la température du mélange peut augmenter et une partie des espèces peut se vaporiser. Le réfrigérant à eau condense ces vapeurs, qui retombent dans le ballon.

Le réfrigérant évite les pertes de matière par vaporisation.

COMPRENDRE
C'est pour la même raison que le borohydrure de sodium est ajouté par petites portions, dans un bain de glace : on limite l'échauffement du mélange.

1.5 Représenter sur un axe des pH les domaines de prédominance du couple HVan / Van^-. Pourquoi ajoute-t-on une solution d'hydroxyde de sodium pour dissoudre la vanilline ?

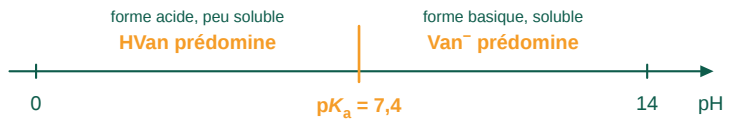
Données utiles $pK_a(HVan/Van^-) = 7{,}4$; vanilline peu soluble sous forme acide, soluble sous forme basique

Pour $pH < 7{,}4$, la forme acide HVan prédomine ; pour $pH > 7{,}4$, c'est la base Van^- (diagramme ci-dessous).

La solution d'hydroxyde de sodium, de concentration voisine de $1\ mol \cdot L^{-1}$, est très basique : son pH est très supérieur à 7,4. Les ions HO^- transforment la vanilline en Van^- :
$HVan + HO^- \longrightarrow Van^- + H_2O$.

En milieu basique, la vanilline est sous sa forme Van^-, soluble dans l'eau : elle se dissout.

MÉTHODE
Sur un diagramme de prédominance, l'acide est toujours à gauche du pK_a (pH faibles), la base à droite. À $pH = pK_a$, les deux formes ont la même concentration.



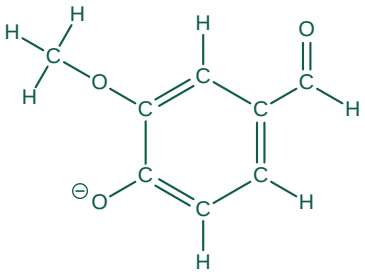
1.5 · Diagramme de prédominance du couple HVan / Van^-

1.6.1 Écrire la formule développée de Van^-.

Van^- est la vanilline privée de l'ion H^+ du groupe hydroxyle lié au cycle : l'atome d'oxygène correspondant porte la charge négative. Dans la formule développée, tous les atomes et toutes les liaisons sont écrits, y compris les liaisons $C-H$.

Formule développée de Van^- ($C_8H_7O_3^-$) : voir ci-dessous.

PIÈGE
Ne pas oublier les H que la formule topologique ne montre pas : trois sur le cycle, trois dans le groupe CH_3 et un sur le carbone de l'aldéhyde. Vérifier que chaque carbone a quatre liaisons.



1.6.1 · Formule développée de l'ion Van^- : toutes les liaisons sont écrites

1.6.2 Recopier l'étape du mécanisme et relier par des flèches courbes les sites donneurs et accepteurs d'électrons.

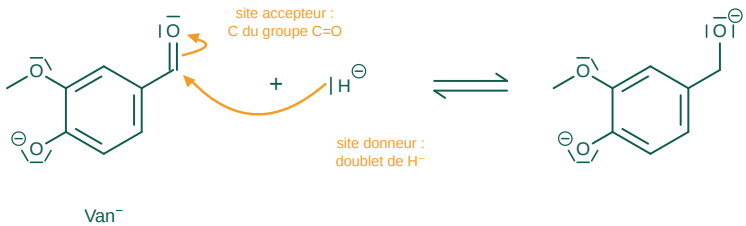
L'oxygène est plus électronégatif que le carbone : dans la liaison $C=O$, le carbone porte une charge partielle positive, c'est le site accepteur. L'ion hydrure H^- possède un doublet non liant, c'est le site donneur.

- Première flèche : du doublet de H^- vers le carbone du groupe carbonyle (formation de la liaison $C-H$).
- Seconde flèche : d'un doublet de la double liaison $C=O$ vers l'atome d'oxygène, qui porte alors une charge négative.

Deux flèches courbes, tracées en orange sur le schéma ci-dessous.

PIÈGE
Une flèche courbe part toujours d'un doublet d'électrons (site donneur) et pointe vers le site accepteur, jamais l'inverse. Elle ne part ni de l'atome H ni de la charge.

COMPRENDRE
Sans la seconde flèche, le carbone aurait cinq liaisons. Dans le produit, la nouvelle liaison $C-H$ n'apparaît pas : la formule est topologique.



1.6.2 · Étape du mécanisme complétée : les deux flèches courbes sont en orange

1.7 Justifier l'ajout d'acide chlorhydrique en excès après le refroidissement à 0 °C du mélange réactionnel.

Données utiles $\mathrm{p}K_a$ de l'alcool vanillique : 9,8 ; alcool vanillique peu soluble sous forme acide, soluble sous forme basique

En fin de réaction, le milieu est basique : l'alcool vanillique s'y trouve sous sa forme basique, soluble dans l'eau. L'acide chlorhydrique en excès fait passer le pH nettement en dessous de 9,8 : l'espèce redevient l'acide AVan, très peu soluble dans l'eau.

L'alcool vanillique précipite : on peut le récupérer par filtration sur Büchner.

COMPRENDRE
L'excès garantit que tout le produit est converti en AVan. À 0 °C, le solide est encore moins soluble, et on limite l'échauffement dû à la réaction entre $\mathrm{H_3O^+}$ et $\mathrm{HO^-}$.

1.8 À l'aide des spectres infrarouges (figures 2 et 3), vérifier que la vanilline a été consommée lors de la réaction.

Données utiles liaison C=O d'un aldéhyde : 1650 à 1740 $\mathrm{cm^{-1}}$

La vanilline possède une liaison C=O (aldéhyde) que l'alcool vanillique n'a pas.

Figure 2 (vanilline) : bande intense vers 1670 $\mathrm{cm^{-1}}$, dans l'intervalle 1650 – 1740 $\mathrm{cm^{-1}}$ de la liaison C=O.

Figure 3 (produit) : cette bande a disparu ; la première bande intense à droite de 2000 $\mathrm{cm^{-1}}$ se situe vers 1600 $\mathrm{cm^{-1}}$, hors de l'intervalle.

Le produit ne contient plus de liaison C=O : la vanilline a bien été consommée.

PIÈGE
L'axe des nombres d'onde est gradué de droite à gauche, avec une échelle qui change à 2000 $\mathrm{cm^{-1}}$. Les bandes vers 1500 – 1600 $\mathrm{cm^{-1}}$, communes aux deux spectres, viennent du cycle.

MÉTHODE
Pour suivre une transformation en infrarouge, repérer une liaison présente dans une seule des deux espèces, puis chercher sa bande dans chaque spectre à l'aide de la table.

1.9 Déterminer la valeur du rendement η de la synthèse.

Données utiles $m(\mathrm{HVan}) = 3{,}00\ \mathrm{g}$; $M(\mathrm{HVan}) = 152{,}0\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$; $m(\mathrm{AVan}) = 2{,}29\ \mathrm{g}$; $M(\mathrm{AVan}) = 154{,}0\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$

Les ions $\mathrm{H^-}$ et $\mathrm{H_3O^+}$ sont en excès : la vanilline est le réactif limitant. Une mole de vanilline donne une mole d'alcool vanillique, donc $n_{\max}(\mathrm{AVan}) = n_i(\mathrm{HVan})$.

$$n_i(\mathrm{HVan}) = \frac{m(\mathrm{HVan})}{M(\mathrm{HVan})} = \frac{3{,}00}{152{,}0} = 1{,}97 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol}$$

$$n_{\mathrm{exp}}(\mathrm{AVan}) = \frac{m(\mathrm{AVan})}{M(\mathrm{AVan})} = \frac{2{,}29}{154{,}0} = 1{,}49 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol}$$

$$\eta = \frac{n_{\mathrm{exp}}(\mathrm{AVan})}{n_{\max}(\mathrm{AVan})} = \frac{1{,}49 \times 10^{-2}}{1{,}97 \times 10^{-2}}$$

$\eta = 0{,}753$, soit environ 75 %

PIÈGE
Diviser directement les masses ($2{,}29 \div 3{,}00 = 0{,}763$) est faux : les deux espèces n'ont pas la même masse molaire. Le rendement se calcule avec des quantités de matière.

COMPRENDRE
Trois chiffres significatifs, comme les masses pesées. Le calcul final se fait avec les valeurs non arrondies : avec les valeurs arrondies, on trouverait 0,756.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\frac{3.00}{152.0} \approx 0.01973684$

$\frac{2.29}{154.0} \approx 0.01487013$

$\frac{\frac{2.29}{154.0}}{\frac{3.00}{152.0}} \approx 0.7534199$

2.1 Montrer que la concentration de la solution mère F_0 est de $6{,}6 \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, puis en déduire la concentration de la solution fille F_1.

Données utiles $m = 100\ \text{mg}$ de vanilline ; $V_0 = 1{,}00\ \text{L}$; $M(\text{HVan}) = 152{,}0\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; prélèvement $V_p = 1{,}00\ \text{mL}$; fiole $V_1 = 100{,}0\ \text{mL}$

$$c_0 = \frac{n}{V_0} = \frac{m}{M(\text{HVan}) \times V_0} = \frac{100 \times 10^{-3}}{152{,}0 \times 1{,}00} = 6{,}58 \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On retrouve bien $c_0 \approx 6{,}6 \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Lors de la dilution, la quantité de vanilline prélevée se conserve : $c_0 \times V_p = c_1 \times V_1$.

$$c_1 = \frac{c_0 \times V_p}{V_1} = \frac{6{,}58 \times 10^{-4} \times 1{,}00}{100{,}0}$$

$c_0 = 6{,}58 \times 10^{-4} \approx 6{,}6 \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $c_1 = 6{,}6 \times 10^{-6}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 6{,}6\ \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

PIÈGE
Convertir 100 mg en grammes. Dans la dilution, les deux volumes sont dans la même unité (mL ici) : inutile de les convertir en litres.

COMPRENDRE
La solution est diluée 100 fois. La valeur $6{,}6\ \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ complète le tableau : les autres concentrations en sont les multiples (13, 20, 26…).

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\frac{100 \times 10^{-3}}{152.0 \times 1.00} \approx 6.578947 \times 10^{-4}$

$\frac{6.58 \times 10^{-4} \times 1.00}{100.0} \approx 6.58 \times 10^{-6}$

2.2 Montrer, à l'aide des résultats expérimentaux, que la masse de vanilline présente dans 1,00 g de sucre vanillé est d'environ 0,7 mg.

Données utiles $c_1 = 6{,}6\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (2.1) ; $A_{\text{sucre}} = 0{,}241$; $V = 500\ \text{mL}$; $M(\text{HVan}) = 152{,}0\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Pour chaque solution fille, on calcule le rapport $\frac{A}{c}$ (en $\text{L}\cdot\mu\text{mol}^{-1}$) : $0{,}0265$; $0{,}0263$; $0{,}0255$; $0{,}0258$; $0{,}0258$; $0{,}0262$.

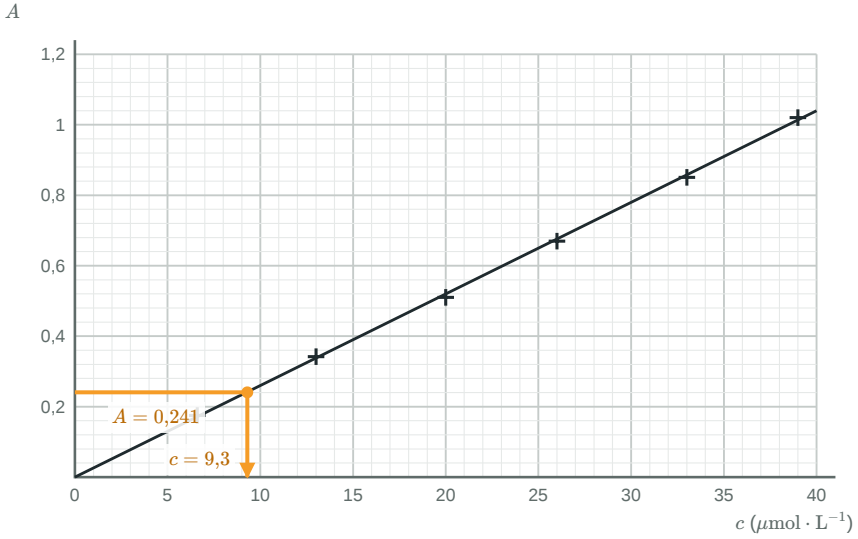
Ce rapport est pratiquement constant : l'absorbance est proportionnelle à la concentration (loi de Beer-Lambert), $A = k \times c$ avec $k = 0{,}026\ \text{L}\cdot\mu\text{mol}^{-1}$ en moyenne.

Pour la solution de sucre vanillé : $c = \frac{A_{\text{sucre}}}{k} = \frac{0{,}241}{0{,}026} = 9{,}3\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Masse de vanilline dans les $500\ \text{mL}$, donc dans le gramme de sucre dissous :

$$m = c \times V \times M(\text{HVan}) = 9{,}3 \times 10^{-6} \times 0{,}500 \times 152{,}0 = 7{,}0 \times 10^{-4}\ \text{g}$$

$m = 0{,}70\ \text{mg}$: on retrouve bien environ $0{,}7\ \text{mg}$ de vanilline par gramme de sucre vanillé.



2.2 · Droite d'étalonnage $A = k \times c$ et lecture pour la solution de sucre vanillé

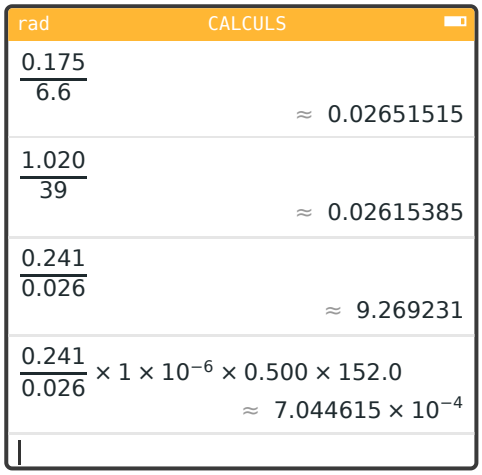
PIÈGE

La concentration lue est en $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et le volume en mL : convertir en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et en L. C'est le volume de la fiole (500 mL) qui compte.

MÉTHODE

Sans papier millimétré, vérifier la proportionnalité par le calcul de A/c remplace le tracé de la droite d'étalonnage. Avec un graphique, on lit directement l'abscisse du point d'ordonnée 0,241.

À LA CALCULATRICE



2.3 Sachant qu'un gramme de gousse de vanille peut contenir de 5 à 25 mg de vanilline, vérifier si la mention sur l'étiquette est acceptable.

Données utiles étiquette : 4 % en masse de gousse de vanille ; $m = 0{,}70\ \text{mg}$ de vanilline par gramme de sucre (2.2)

D'après l'étiquette, $1{,}00\ \text{g}$ de sucre vanillé contient $\dfrac{4}{100} \times 1{,}00 = 0{,}04\ \text{g}$ de gousse de vanille.

Cette masse de gousse contient entre $0{,}04 \times 5 = 0{,}2\ \text{mg}$ et $0{,}04 \times 25 = 1\ \text{mg}$ de vanilline.

La masse mesurée vérifie $0{,}2\ \text{mg} < 0{,}70\ \text{mg} < 1\ \text{mg}$.

La valeur mesurée est dans l'intervalle attendu : la mention « 4 % en masse de gousse de vanille » est acceptable.

COMPRENDRE

Le dosage ne mesure pas la masse de gousse, mais celle de vanilline. Comme la teneur d'une gousse varie d'un facteur 5, on ne peut conclure que par un encadrement.

À LA CALCULATRICE

